

C-HAL HYPERKONJUGATION ¹

Hartmut Schmidt und Armin Schweig

Fachbereich Physikalische Chemie der Universität

D - 3550 Marburg/L., Biegenstrasse 12 (Germany)

(Received in Germany 22 January 1973; received in UK for publication 6 February 1973)

Wir beweisen in dieser Arbeit das Vorliegen von C-Hal Hyperkonjugation in den Benzylhalogeniden, PhCH_2Hal ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Diese Verbindungen liegen in Konformationen mit C-Hal in gauche Stellung zum π System vor (vgl. die Darstellung dieser Konformation) ². Zur Wechselwirkung zwischen Substituent, CH_2Hal , und dem Phenyl π System können drei Effekte beitragen: Erstens der induktive Effekt des Hal Atoms, zweitens die C-H Hyperkonjugation der einen C-H Bindung und drittens die C-Hal Hyperkonjugation der C-Hal Bindung, wie wir hier zum erstenmal zeigen können.

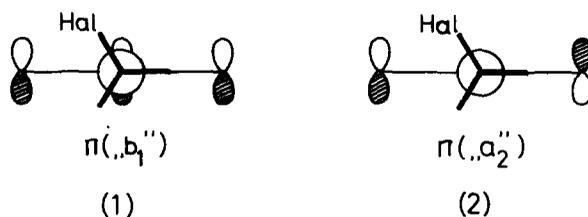


Abbildung 1 zeigt die Photoelektronen(PE)spektren der Benzylhalogenide. Bande ① in allen PE Spektren kommt durch Ionisation des π_1 ("b₁'") HOMO ("highest occupied MO", Bauch am substituierten C_{ph}, vgl. (1) in der Darstellung des gauche Konformeren) und Bande ② durch Ionisation des π_2 ("a₂'") MO (Knoten am substituierten C_{ph}, vgl. (2) in der Darstellung des gauche Konformeren) zustande. Die Banden ③ und ④ sind den durch Spin-Bahn Kopplung aufgespaltenen

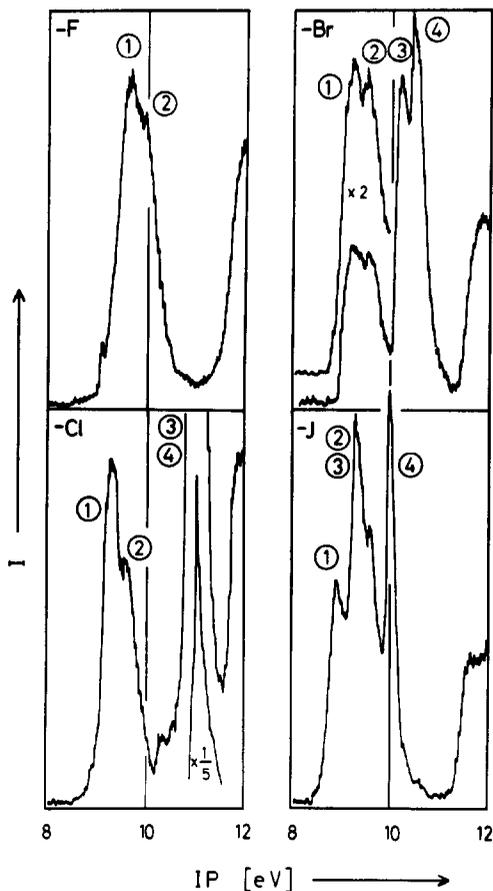


Abbildung 1:

Photoelektronenspektren ⁷ von Benzylfluorid, Benzylchlorid, Benzylbromid und Benzyljodid.

Die gemessenen vertikalen Ionisierungspotentiale (in eV) sind:

F = ① 9.55/ π_1 ("b₁"), ② 9.80/ π_2 ("a₂"); Cl = ① 9.30/ π_1 ("b₁"), ② 9.60/ π_2 ("a₂"), ③ ④ 10.90/n₁, n₂; Br = ① 9.23/ π_1 ("b₁"), ② 9.50/ π_2 ("a₂"), ③ 10.22/n₁, ④ 10.50/n₂; J = ① 8.91/ π_1 ("b₁"), ② ?/ π_2 ("a₂"), ③ 9.28/n₁, ④ 9.98/n₂.

einsamen Elektronenpaaren am Hal Atom zuzuschreiben.

Im HOMO (vgl. (1)) sind alle drei Effekte wirksam. Die induktiven Effekte der Hal Atome (in α Stellung zu einem π System)

leiten wir von den entsprechenden Phenylhalogeniden PhHal (F = -0.58 eV, Cl = -0.45 eV, Br = -0.43 eV, J = -0.18 eV) ab ³. Für den hyperkonjugativen Effekt einer C-H Bindung mit Phenyl ergeben sich 0.12 eV ⁴. Nach Subtraktion beider Effekte von den gemessenen HOMO Verschiebungen in den Benzylhalogeniden relativ zum Phenyl HOMO (wir setzen das Phenyl mit dem Benzol e_{1g} HOMO gleich, Energie = - 9.25 eV ⁵) verbleiben die reinen hyperkonjugativen Effekte δE der C-Hal Bindungen (F = 0.16 eV, Cl = 0.28 eV, Br = 0.33 eV, J = 0.40 eV).

Für δE gilt ⁶ (Störungstheorie):

$$\delta E = \frac{(H_{\pi_1 \alpha})^2}{\Delta E} \quad [1]$$

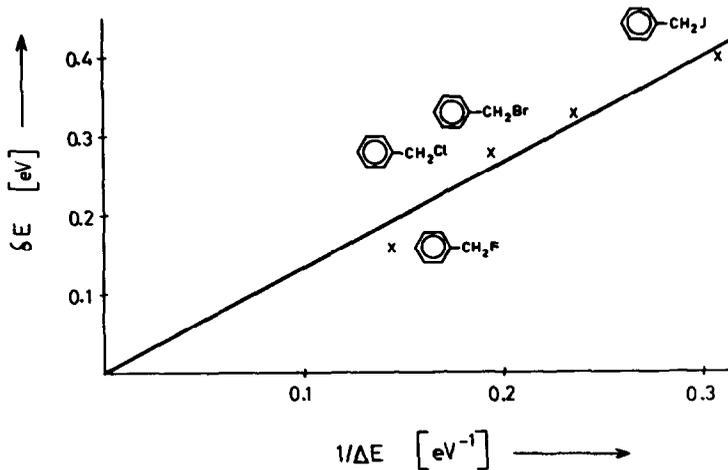


Abbildung 2:

Darstellung von ΔE (Ordinate) gegen $1/\Delta E$ (Abzisse). Vgl. Text

$H_{\pi_1 \sigma}$ ist die Kopplung und ΔE die Energiedifferenz zwischen π_1 und den bindenden C-Hal MOs (wir wählen die $\sigma(a_1)$ MOs der Methylhalogenide, CH_3Hal , mit den Energien: F = - 16.2 eV, Cl = - 14.4 eV, Br = - 13.5 eV, I = - 12.5 eV)³. Abbildung 2 zeigt ΔE gegen $1/\Delta E$. Zwei sehr bemerkenswerte Ergebnisse folgen aus dieser Darstellung. Erstens [1] ist erfüllt (Gerade, die durch den Nullpunkt geht). Zweitens die Kopplung $H_{\pi_1 \sigma} = 1.2$ eV stimmt sehr gut mit dem entsprechend in Allylhalogeniden bestimmten Wert von 1.1 eV³ überein.

Literaturzitate und Fußnoten

24. Mitteilung über "Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie". Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 23. Mitteilung: P. Dechant, A.Schweig und W.Thiel, eingereicht zur Publikation
- K.E.Calderbank, R.J.W. Le Fèvre und R.K.Pierens, J.Chem.Soc.(B) 1463 (1970). Für Benzylfluorid, dessen stabilste Konformation nicht bekannt ist, nehmen

wir ebenfalls die gauche Konformation an.

3. H.Schmidt und A.Schweig, Angew.Chem., im Druck
4. π_1 ("b₁") in Toluol, PhCH₃, liegt bei 9.0 eV, was einer C-H hyperkonjugativen Verschiebung von 0.25 eV entspricht. Einer C-H Bindung in gauche Stellung kann dann ein hyperkonjugativer Effekt von 0.12 eV zugeschrieben werden.
5. D.W.Turner, C.Baker, A.Baker und C.R.Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970
6. M.J.S. Dewar, "Hyperconjugation", Ronald Press, New York, N.Y., 1962
7. Die HeI Photoelektronenspektren wurden auf einem PS-18 Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer, Beaconsfield, England gemessen.